

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **61-067787**(43)Date of publication of application : **07.04.1986**

(51)Int.Cl.

C25B 11/20
// H01M 4/86(21)Application number : **59-190333**(71)Applicant : **JAPAN STORAGE BATTERY CO**
LTD(22)Date of filing : **10.09.1984**(72)Inventor : **FUJITA YUKO**
TANIGAWA IKUO**(54) PRODUCTION OF JOINED BODY OF ION EXCHANGE RESIN FILM AND ELECTRODE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a joined body exhibiting excellent electrochemical characteristics in a method for joining an electrode consisting of a mixture composed of electrode catalyst powder, ion exchange resin powder and binder to a titled film by specifying the materials and joining further the specific electrode thereto.

CONSTITUTION: The mixture composed of the electrode catalyst powder, an org. solvent soln. of the ion exchange resin consisting essentially of a perfluorocarbon resin or the mixed solvent soln. composed of the org. solvent and water thereof and the fluoro-resin binder is prepd. A mixed electrode- electrolyte body layer consisting of the mixture composed of the catalyst powder, ion exchange resin and binder in said mixture is formed with the mixture as a starting material to one or both surfaces of an ion exchange membrane consisting essentially of the perfluorocarbon resin. The electrode consisting of the mixture composed of the electrode catalyst powder and fluoro-resin binder is further joined to said mixed body layer, by which the intended joined body is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-67787

⑤ Int. Cl.⁴
C 25 B 11/20
// H 01 M 4/86

識別記号 庁内整理番号
8520-4K
Z-7623-5H

③ 公開 昭和61年(1986)4月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 イオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法

② 特 願 昭59-190333

② 出 願 昭59(1984)9月10日

② 発 明 者 藤 田 雄 耕 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

② 発 明 者 谷 川 郁 夫 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑦ 出 願 人 日本電池株式会社 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

④ 代 理 人 弁理士 鈴木 彬

明 細 書

1. 発明の名称

イオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法

2. 特許請求の範囲

1. パーフルオロカーボン樹脂を基体とするイオン交換樹脂膜の片面もしくは両面に、電極触媒粉末とパーフルオロカーボン樹脂を基体とするイオン交換樹脂の有機溶媒もしくは有機溶媒と水との混合溶媒溶液とフッ素樹脂結着剤との混合物を出発物質として、電極触媒粉末とパーフルオロカーボン樹脂を基体とするイオン交換樹脂とフッ素樹脂結着剤との混合物からなる電極-電解質混合体膜を形成せしめ、さらに該電極-電解質混合体膜に電極触媒粉末とフッ素樹脂結着剤との混合物からなる電極を接合することを特徴とするイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、イオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法に関するものである。さらに詳しくは、本発

明は、燃料電池、水電解槽、食塩電解槽、塩酸電解槽、電気化学的酸素分離装置、電気化学的水素分離装置、水電解式湿度センサー等の各種電気化学装置に用いられるイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法に関するものである。

従来の技術

イオン交換樹脂膜を固体電解質とし、これに電極を一体に接合した電気化学装置としてすでに燃料電池(例えばアメリカ特許 3134697号)、水電解槽(例えば J. S. Bone, Proceedings of 14th Annual Power Sources Conference, p62~64 (1960))、ハロゲン化物の電解槽(例えば特開昭 54-107493号)、電気化学的酸素分離装置(例えば特公昭 43-25001号、あるいは特公昭 56-33979号)、電気化学的水素分離装置(例えば Stanley H. Langer and Robert G. Halde man, Science, Vol 142, No. 3587 (1963)) および水電解式湿度センサー(例えば竹中啓基、鳥養栄一、川兎洋二、センサ技術, Vol. 4 No. 5 (1984))などが提案されている。

イオン交換樹脂膜としては、かつてはスチレンージビニルベンゼン樹脂を母核とし、これにイオン交換基を導入したものが用いられていたが、近年になって、スルホン酸基、カルボン酸基あるいは両者をイオン交換基とするパーフルオロカーボン樹脂が、よりすぐれているという理由から一般的に利用されるようになっていく。イオン交換基は、燃料電池あるいは水電解槽では、プロトン型のものが利用され、食塩電解槽ではナトリウムイオン型のものが用いられる。

イオン交換樹脂膜に電極を一体に接合する方法としては、電極触媒粉末と結着剤としてのフッ素樹脂との混合物をイオン交換樹脂膜に加熱圧着する方法（例えば、アメリカ特許 3134697号、特公昭58-15544号）と電極触媒金属をイオン交換樹脂膜に無電解メッキする方法（例えば特開昭55-38934号）とがある。

電極は、電気化学装置の種類によって異なるが、大別するとガス拡散電極とガス発生電極とに分類することができる。ガス拡散電極の場合には、反

- 3 -

電気化学反応は、電極と電解質との界面で起り、その電気化学セルの電流-電圧特性は、電極と電解質との接触面積に大きく影響される。電解質が水溶液である場合には一般に電極と電解質との接触面積が大きいのにに対し、電解質がイオン交換樹脂膜のような固体電解質の場合には、電極と電解質との接触面積が相対的に小さい。この問題を改善する方法のひとつに、例えば特公昭45-14220号に記載されているように、固体電解質としてのイオン交換樹脂膜と電極との間に、電極触媒粉末とイオン交換樹脂粉末と結着剤との混合物層を介在させ、固体電解質と電極との接触面積を増大させる方法がある。

発明が解決しようとする問題点

上述の特公昭45-14220号に記載されているイオン交換樹脂膜と電極との接合面積を増大させる方法は、基本的考え方としては極めて有効である。しかし、ここで採用されている材料に問題があって、イオン交換樹脂膜と電極との接合体を用いた電気化学装置の性能に限界があった。すなわち、

- 5 -

応ガスが電極に供給され、ガス発生電極の場合には、電解反応によってガスが電極から発生する。ガス拡散電極は燃料電池、電気化学的酸素分離装置の陰極、電気化学的水素分離装置の陽極、および酸素を陰極減極剤とする場合のハロゲン化物電解槽の陰極に用いられる。ガス発生電極は、水電解槽、電気化学的酸素分離装置の陽極、電気化学的水素分離装置の陰極、ハロゲン化物電解槽の陽極などに用いられる。

一般に、上述のイオン交換樹脂膜に電極を一体に接合する方法のうち、加熱圧着法は、ガス拡散電極およびガス発生電極の双方に適用できるが、無電解メッキ法は、ガス発生電極にしか適用できない。これは、ガス発生電極の場合には電極の反応サイトが水に濡れてもかまわないが、ガス拡散電極の場合には、水に濡れる部分と水に濡れない部分とが共存していないと反応が首尾よく進まないからである。つまり、加熱圧着法における結着剤としてのフッ素樹脂の撥水性がガス拡散電極反応に有効に寄与する。

- 4 -

上記文獻ではイオン交換樹脂膜材料としてスルホン酸基を導入したスチレンージビニルベンゼン共重合体が用いられているため、耐熱性および化学的安定性に問題がある。また電極触媒粉末とイオン交換樹脂粉末と結着剤との混合物層におけるイオン交換樹脂粉末材料として、スルホン酸化スチレンージビニルベンゼン共重合体が用いられているが、この材料もやはり耐熱性および化学的安定性に難点がある。特に、この材料を陽極（アノード）に用いたときには耐陽極酸化性に難点がある。また、粉末の粒子径が200メッシュであるため電極触媒粉末と電解質との接点がそれほど多くなならない。さらには結着剤としてのポリスチレンのトリクロールエチレン溶液も撥水性が不十分であるし、電極触媒表面およびイオン交換樹脂粉末表面を膜状に被覆してしまうために、実質的に電極触媒粉末とイオン交換樹脂粉末との接触面積の増大がそれほど期待できない。

問題点を解決するための手段

本発明は、パーフルオロカーボン樹脂を基体と

- 6 -

するイオン交換樹脂膜の片面もしくは両面に、電極触媒粉末とパーフルオロカーボン樹脂を基体とするイオン交換樹脂の有機溶媒溶液もしくは有機溶媒と水との混合溶液溶媒とフッ素樹脂結着剤との混合物を出発物質とする電極-電解質混合体膜を形成し、その上に電極触媒粉末とフッ素樹脂との混合物からなる電極を形成することによって、上述の問題点を解決せんとするものである。

作用

本発明の最大の特徴は、電極-電解質混合体膜の中に混入すべきイオン交換樹脂の出発材料として、パーフルオロカーボン樹脂を基体とするイオン交換樹脂の有機溶媒溶液もしくは有機溶媒と水との混合溶液溶媒を用いる点にある。

パーフルオロカーボン樹脂を基体とするイオン交換樹脂の代表的なものはパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂である。パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂の有機溶媒との親和性はスルホン酸基のモル数によって変わり、このイオン交換樹脂はその交換容量が大きい領域で低級脂肪族ア

- 7 -

ルベンゼン共重合体を基体とするイオン交換樹脂に比較すると、その耐熱性、化学的安定性および耐腐蝕酸性化性においてはるかにすぐれている。

イオン交換樹脂溶液に含まれるイオン交換樹脂のイオン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基および両者を混合したものが利用できる。また、イオン交換基の移動イオンとしてはプロトン型、ナトリウムイオン型、カリウムイオン型等、対象となる電気化学装置によって適宜選択すればよい。またプロトンから他のイオンへの置換は、イオン交換樹脂膜に電極を接合したのちにおこなってもよい。

電極触媒粉末としては、従来公知のものがすべて利用することができる。

フッ素樹脂結着剤としては、ポリ 4フッ化エチレン、4フッ化エチレン-6フ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリ 3フッ化塩化エチレンの単独もしくは混合物が用いられる。またこれらのフッ素樹脂は粉末状、水懸濁液状あるいは有機溶媒懸濁液状のものが用

- 9 -

ルコール、例えばn-ブタノール、その他の極性の高い有機溶媒に溶解することが知られている（特公開48-13333号）。

このようなイオン交換樹脂溶液は、例えば米国のアルドリッチケミカル社（Aldrich Chemical Company）からナフィオン溶液（N A F I O N Solution）という名称で販売されている。ナフィオン溶液は米国のデュポン社（Du Pont）から発売されているナフィオン（N A F I O N）という商標のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂の5%低級脂肪族アルコール（10%の水を含む）溶液である。

ナフィオン溶液の如きイオン交換樹脂溶液と電極触媒粉末とフッ素樹脂結着剤とを混合すると、電極触媒粉末とイオン交換樹脂との接点が非常に微細に分散された形で形成されるために、粉末状のイオン交換樹脂を用いた場合に比較して接触面積はるかに大きくなる。

また、パーフルオロカーボン樹脂を基体とするイオン交換樹脂は、前述のようなスチレン-ジビ

- 8 -

いられる。また懸濁液状のフッ素樹脂の中に、粉末状のフッ素樹脂を混合分散させたものを用いることも効果的なことである。

イオン交換樹脂膜としては、スルホン酸基、カルボン酸基あるいはこれらの混合物をイオン交換基とするパーフルオロカーボン樹脂がよい。また移動イオンとしては、プロトン型、ナトリウムイオン型、カリウムイオン型等、対象となる電気化学装置によって適宜選択すればよい。

イオン交換樹脂膜への電極-電解質混合体の接合方法としては種々の方法が適用可能である。第1の方法は、電極触媒粉末とイオン交換樹脂溶液とフッ素樹脂結着剤との混合分散液から薄膜シートを製作し、溶媒および分散媒を揮散させたものをイオン交換樹脂膜に加熱圧着するという方法であり、第2の方法は、上述の混合分散液をイオン交換樹脂膜に吹きつけ、溶媒および分散媒を揮散させたのち、加熱プレスするという方法であり、第3の方法は、上述の混合分散液をイオン交換樹脂膜にスクリーン印刷し、加熱プレスするという

- 10 -

方法である。しかし本発明はこれらの方法に限定するものではない。電極-電解質混合体層への電極の接合方法も従来公知の方法が適用できる。

いずれにしても、本発明で用いられるイオン交換樹脂および結着剤はすべて含フッ素ポリマーであるため、耐熱性、化学的安定性、耐陽極酸化性にすぐれているばかりでなく、電極に含まれる各材料同志および電極-電解質混合体層とイオン交換樹脂膜および電極-電解質混合体層と電極との相互の接合強度が極めて大きい。

本発明のイオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法は、陰極側、陽極側の双方に適用してもよいし、片方だけに適用してもよい。すなわち、陰極と陽極のどちらか一方の側には従来のイオン交換樹脂を含まない電極を接合してもよい。

実施例

1. 米国、デュボン社製のパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜であるナフィオン 117の片面に、無電解メッキ法によりロジウム電極を接合した。ロジウムの担持量を $4\text{mg}/\text{cm}^2$ とした。

- 1 1 -

気を供給し、陽極側に水を供給して、両電極に面流電流を通電すると、陽極側で純酸素が得られ、陰極側で空気から酸素が除去されたガスが得られる。

2. 実施例 1において陽極側も陰極側と同様の電極にした。

発明の効果

実施例 1で得られたイオン交換樹脂膜-電極接合体をAとし、実施例 1においてナフィオン溶液の代りにスルホン酸化スチレン-ジビニルベンゼン樹脂の粉末（粒子径54ミクロン）を用いた場合の接合体をBとし、実施例 1において陰極側に電極-電解質混合体層を含まずに白金ブラックとポリ 4フッ化エチレンだけで電極を形成した場合の接合体をCとし、それぞれ電気化学的酸素分離装置としての電流密度-電圧特性を比較したところ第1図に示す結果が得られた。

すなわち、 $A > B > C$ の順ですぐれた特性を示すことが瞭然としている。CよりもBの方がすぐれた特性を示すのは陰極側にイオン交換樹脂を混

- 1 3 -

次に、電極触媒粉末としての白金ブラック粉末10gに、20gの5%ナフィオン溶液（米国、アルドリッチケミカル社製、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂の低級脂肪族アルコールと水との混合溶媒溶液）および4mlの60%ポリ 4フッ化エチレン水懸濁液を加え、よく混練したのち圧延し、真空乾燥し、厚さが0.2mmの電極-電解質混合体シートを製作した。

次にこの白金ブラックを含む電極-電解質混合体シートを上述のロジウム電極を接合したイオン交換樹脂膜のロジウム電極が接合されていない面に、100℃の温度、 $200\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力でホットプレスした。最後に白金ブラック粉末10gに4mlの60%ポリ 4フッ化エチレン水懸濁液から得られる電極シートを上述の電極-電解質混合体の上にホットプレスした。

かくして得られたイオン交換樹脂膜-電極接合体は電気化学的酸素分離装置の構成要素になる。すなわち、この接合体のロジウム電極を陽極とし、白金ブラックを含む電極を陰極とし、陰極側に空

- 1 2 -

入すると、電極と電解質との接点が増え、それだけ実質的な電極作用面積が増えるからである。BよりもAの方がすぐれた特性を示すのは陰極側の電極-電解質混合体層の中に混入されたイオン交換樹脂のの違いに起因する。つまり、Bの場合には比較的大きな粒子のイオン交換樹脂粉末が用いられているために白金ブラックとイオン交換樹脂粉末との接点があまり多くないのに対し、Aの場合にはイオン交換樹脂がはるかに微細な形で白金ブラックと分散接触しているためにそれだけ両者の接触面積がより大きいからに他ならない。

次に実施例 2で得られたイオン交換樹脂膜-電極接合体をDとし、実施例 2においてナフィオン溶液の代りにスルホン酸化スチレン-ジビニルベンゼン樹脂の粉末を用いた場合の接合体をEとし、それぞれを電気化学的酸素分離装置に組立て、 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度における寿命試験をおこなったところ、第2図に示すような作動時間と電圧との関係が切られた。すなわち、本発明品Dの場合には何ら異常が認められないのに対し、従来品

- 1 4 -

Eの場合には作動時間の経過とともに電圧が上昇した。これは陽極側の電極-電解質混合体に含まれるイオン交換樹脂の耐陽極酸化性の差に起因する。

以上詳述せる如く、本発明はすぐれた電気化学特性を示すイオン交換樹脂膜-電極接合体を提供するもので、その工業的価値極めて大である。

4. 図面の簡単な説明

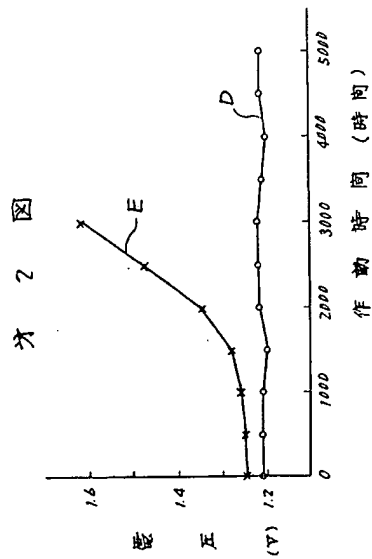
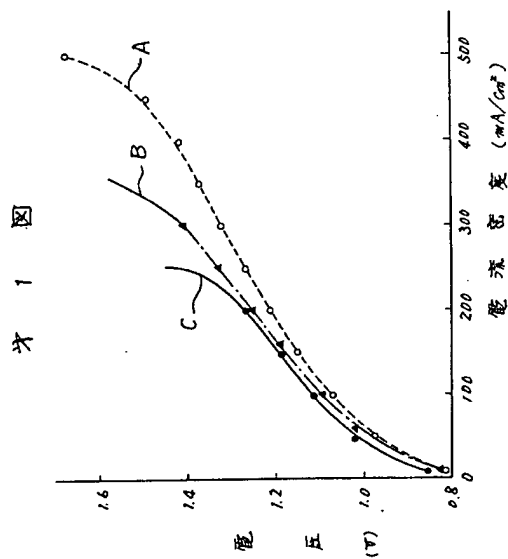
第1図は本発明の一実施例によって得られたイオン交換樹脂膜-電極接合体を電気化学的酸素分離装置に適用した場合の電流密度-電圧特性を従来品のそれと比較したものである。第2図は本発明の一実施例にかかるイオン交換樹脂膜-電極接合体を電気化学的酸素分離装置に適用した場合の電圧の経時変化を従来品のそれと比較したものである。

A, D…本発明品、B, C, E…従来品

代理人 弁理士 鈴木 彬



- 15 -



手続補正書(方式)

昭和60年 2月 8 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和59年 特 許 願 第190333号

2. 発明の名称

イオン交換樹脂膜-電極接合体の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

名 称 (428) 日 本 電 池 株 式 会 社

代表者 那 須 信 雄

4. 代 理 人

住 所 〒 601 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

日 本 電 池 株 式 会 社 内

氏 名 (6267) 鈴 木 徹 夫

(連絡先 電話 (075) 312-1244 社内担当)

5. 補正命令の口付(発送日)

昭和60年 1月29日

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

方式
審査

7. 補正の内容

(1) 明細書第2頁第10～12行「(例えば J. S. Bone, …… p62～64 (1960))」とあるのを下記の通り補正する。

「[例えばジェー・エス・ボーン, 第14回電力源会議議事録, 第62～64頁(1960)(J. S. Bone, Proceedings of 14th Annual Power Sources Conference)]」

(2) 明細書第2頁第15～17行「(例えば Stanley H. …… No. 3587 (1963))」とあるのを下記の通り補正する。

「[例えばステンレイ・エッチ・ランガー, ロバート・ジー・ハルドマン, 科学 第142巻, 第4号, 3587頁(1963)(Stanley H. Langer and Robert G. Haldeman, Science)]」

以上